

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-011763

(43)Date of publication of application : 21.01.1991

(51)Int.Cl.

H01L 27/10
// H01L 25/00
H01L 27/04

(21)Application number : 01-147897

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing : 09.06.1989

(72)Inventor : TAKADA KAZUNORI
YAMAMURA KOJI
KONDO SHIGEO

(54) INFORMATION STORAGE ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To make a cell small in size by a method wherein an all solid secondary cell, which is provided with a solid electrolytic layer and a pair of electrodes provided through the intermediary of the electrolytic layer, is housed in a package in one piece in such a manner that it can be charged from the outside, where one of the electrodes concerned is made to contain composite oxide composed of silver and transition metal oxide.

CONSTITUTION: An all solid secondary cell, which is provided with a silver ion conductive solid electric layer and a pair of electrodes provided through the intermediary of the electrolytic layer, is contained in a package, in which an information storage element chip has been contained, in one piece in such a manner that it can be charged from the outside, where one of the electrodes concerned is made to contain composite oxide composed of silver and transition metal oxide. $a\text{AgX}-b\text{Ag}_2\text{O}-c\text{Mm1On1}$ ($X=\text{I, Br, Cl, M}=\text{W, Mo, Si, V, Cr, P, B}$) is used the silver ion conductive solid electrolyte concerned, and $\text{Ag}_x\text{V}_2\text{P}_5-y$ (y denotes oxygen deficiency) is used as the composite oxide concerned composed of silver and transition metal oxide. By this setup, a metal case can be dispersion with and consequently an information storage element of this design can be miniaturized.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-11763

⑮ Int. Cl.³

H 01 L 27/10
// H 01 L 25/00
27/04

識別記号

4 9 5

庁内整理番号

8624-5F
7638-5F
9056-5F

⑬ 公開 平成3年(1991)1月21日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全5頁)

⑭ 発明の名称 情報記憶素子

⑯ 特 願 平1-147897

⑰ 出 願 平1(1989)6月9日

⑱ 発 明 者	高 田 和 典	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	山 村 康 治	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	近 藤 繁 雄	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 出 願 人	松下電器産業株式会社	大阪府門真市大字門真1006番地	
⑳ 代 理 人	弁理士 栗野 重孝	外1名	

明 細 書

1. 発明の名称

情報記憶素子

2. 特許請求の範囲

(1) 情報記憶素子チップを収納したパッケージ内に、銀イオン導電性固体電解質層と、この固体電解質層を介して配される一対の電極とを有し、これら電極のうち少なくとも一方の電極が銀と遷移金属酸化物よりなる複合酸化物を含む全固体二次電池を、外部からの充電が可能のように一体的に組み込んだことを特徴とする情報記憶素子。

(2) 銀と遷移金属酸化物よりなる複合酸化物が $Ag \cdot V_2O_5 \cdot y$ (y は酸素欠損) で表わされる銀とバナジウム酸化物よりなることを特徴とする請求項1記載の情報記憶素子。

(3) 銀イオン導電性固体電解質が $a AgX - b Ag_2O - c M_2O_3$ ($X = I, Br, Cl, M = W, Mo, Si, V, Cr, P, B$) で表わされる銀イオン導電性固体電解質、または $p AgX - q AgM_2O_3$ ($X = I, Br, Cl, M = W,$

Mo, Si, V, Cr, P, B) で表わされるハロゲン化銀と銀の酸素酸塩よりなる銀イオン導電性固体電解質であることを特徴とする請求項1又は2記載の情報記憶素子。

(4) 銀イオン導電性の固体電解質が $p AgI - (1-p) Ag_2WO_4$ ($0.7 \leq p \leq 0.9$) で表わされる、ヨウ化銀とタングステン酸銀よりなる銀イオン導電性固体電解質であることを特徴とする請求項1、2又は3記載の情報記憶素子。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、半導体メモリ素子等の情報記憶素子特に、一体化したバックアップ用電源を有する情報記憶素子に関する。

従来の技術

小型電池の電子機器における使われ方は、半導体メモリ素子等の高密度情報記憶素子の発達により、主電源が切れた場合においてもメモリされた情報を損なわないように、補助的な電源として、いわゆるメモリバックアップ用の電源としての使

われ方が多くなっている。

補助用の電源としては、放電容量や出力電流が小さくとも、機器あるいはプリント基板よりメモリ素子を着脱する際にメモリされた情報を損なわないよう、電池とメモリ素子とが切り離されることなく一体化されていることが望ましい。

以上の状況に鑑み、電池とメモリ素子を一体化した従来の情報記憶素子として、以下のようなものが提案されている。

実開昭58-5518号公報においては、一体化に使用される小型電源としてNi-Cd電池を用いた素子の提案がなされている。

しかしながら、パッケージ内に収納される電源としてNi-Cd電池など電解液を有する電池を選んだ場合、電解液を入れるための金属容器が必要となるといった関係上、電池の小型化には技術的な限界を有している。またこのNi-Cd電池ではガス抜き機構が必要なため、実際にはパッケージ内に収納、一体化することは困難であるといった問題を有している。

さらに素子が高温下に置かれることで以下に述べるような付随的な問題が生ずる。

全固体リチウム電池を用いた場合、負極として用いられる金属リチウムあるいはLi-Pb合金等のウットメタルの融点が低いため、素子が高温下におかれた際に該電池内の負極が溶解する危険性を有している。

また金属リチウムと情報記憶素子として用いられるシリコン半導体を同一パッケージ内に収納すると、特に高温においてリチウムがシリコン内に拡散していき、半導体の特性を損なってしまうといった問題を有している。

また $RbCu \cdot I_{2-x}Cl_x$ で表わされる銅イオン導電性固体電解質を用いた全固体電池を用いた場合、前記固体電解質は高温下やパッケージを透過する水分の影響により汚染を遊離しやすく、パッケージ材である樹脂を汚染させ絶縁性を低下させたり、あるいは同一パッケージ内に収納された半導体の特性を損なわせるといった問題を有している。

これに対して、固体電解質を用いた全固体電池あるいは全固体電気二重層キャパシタを電源として半導体パッケージ内に組み込む提案がなされている。

具体的には、特開昭57-109183号公報においては、 $Li \cdot SiO_2 - Li \cdot PO_4$ 化合物薄膜、 $Li \cdot N - Li \cdot I$ 化合物薄膜などの固体電解質膜を用いた全固体リチウム電池や、 $Rb \cdot Cu \cdot I \cdot Cl_x$ 、 $Li \cdot SiO_2 - Li \cdot PO_4$ 等の固体電解質を用いた大容量コンデンサを電源とした素子の提案がなされている。また、特開昭60-12679号公報においては $RbCu \cdot I_{2-x}Cl_x$ で表わされる銅イオン導電性固体電解質を用いて一体化した全固体電池を用いた素子の提案がなされている。

発明が解決しようとする課題

しかし、従来例として挙げた固体電解質を用いた素子を半導体と同一パッケージ内に収納した場合には、パッケージの封止材の硬化時あるいは素子を半田付けする際に素子が高温に晒されること

以上のように、半導体と一体化するためには、熱的にも高信頼性の電池を開発する必要を有していた。

本発明は半導体素子と電源を一体化するための高信頼性を有する電池を提供することにより、本課題を解決しようとするものである。

課題を解決するための手段

情報記憶素子チップを収納したパッケージ内に収納される電源として、銀イオン導電性固体電解質層と、この固体電解質層を介して配される一対の電極を有し、これら電極のうち少なくとも一方の電極が銀と遷移金属酸化物よりなる複合酸化物を含む全固体二次電池を用いる。

特に、前記銀イオン導電性固体電解質としては、 $aAgX - bAg_2O - cM_{2x}O_{3x}$ ($X = I, Br, Cl, M = W, Mo, Si, V, Cr, P, B$) で表わされる銀イオン導電性固体電解質または $pAgX - qAgM_{2x}O_{3x}$ ($X = I, Br, Cl, M = W, Mo, Si, V, Cr, P, B$) で表わされるハロゲン化銀と銀の酸素酸塩よりなる銀イ

オン導電性固体電解質を用いる。また、銀と遷移金属酸化物よりなる複合酸化物としては、 $Ag \cdot V \cdot O_{1-y}$ (y は酸素欠損)で表わされる銀とバナジウム酸化物よりなる複合酸化物を用いる。

作 用

情報記憶素子チップを収納したパッケージ内に一体収納される電源として、全固体の電池を用いることにより、電解液を用いた電池と異なり金属容器が不要となり電池を容易に小型化し、パッケージ内に一体化収納することができる。

また用いられる全固体電池の内においても、固体電解質として、 $a AgX - b Ag_2O - c M_{10}O_{11}$ ($X = I, Br, Cl, M = W, Mo, Si, V, Cr, P, B$)で表わされる銀イオン導電性固体電解質、または $p AgX - q AgM_{10}O_{11}$ ($X = I, Br, Cl, M = W, Mo, Si, V, Cr, P, B$)で表わされるハロゲン化銀と銀の酸素酸塩よりなる銀イオン導電性固体電解質は、水分や酸素に対しても安定であり、また高温においてもハロゲンを遊離することはないため、パッ

ッケージ内に収納された半導体の特性を損なうことなく所望の特性を得ることができる。特に、 $p AgI - (1-p) Ag_2WO_4$ ($0.7 \leq p \leq 0.9$)で表わされる、ヨウ化銀とタングステン酸銀よりなる銀イオン導電性固体電解質は、ガラス転移温度が他のものに比べて高く、素子が高温下に置かれた際の固体電解質の結晶化による電池特性の劣化が殆どないことからより好ましく用いられる。

また電極活物質として、銀と遷移金属酸化物よりなる複合酸化物を用いることにより、水分や酸素の影響、あるいは高温における電極活物質の拡散を防ぐことができ、安定した特性を得ることができる。特に $Ag \cdot V \cdot O_{1-y}$ で表わされる銀とバナジウム酸化物よりなる複合酸化物を用いた場合には、サイクル特性等に優れたものとなりより好ましく用いられる。

実施例

(実施例1)

本発明の一実施例における情報記憶素子として

メモリ容量が256kbのC-MOSスタティックRAMメモリを、固体二次電池用の電極材料は銀イオン導電性固体電解質として $4 AgI \cdot Ag_2WO_4$ で表わされる銀イオン導電性の固体電解質を、銀と遷移金属酸化物よりなる複合酸化物として $Ag \cdot V \cdot O_{1-y}$ で表わされる銀とバナジウムの複合酸化物を用いたものについて説明する。

$4 AgI \cdot Ag_2WO_4$ で表わされる銀イオン導電性の固体電解質は、 AgI, Ag_2O, WO_3 をモル比で4:1:1の比となるように秤量してアルミナ乳鉢で混合し、この混合物を加圧成形しベレット状とした後、バイレックス管中に減圧封入して400℃で17時間熔融反応させ、その反応物を乳鉢で200メッシュ以下に粉砕することによって得た。

$Ag \cdot V \cdot O_{1-y}$ で表わされる銀とバナジウムの複合酸化物は、 V_2O_5 で表わされるバナジウム酸化物と金属銀をモル比で1:0.7となるよう秤量して乳鉢で混合し、その混合物を同じくベレット状に加圧成形し、石英管中に減圧封入して600℃

で48時間反応させ、同じく200メッシュ以下に粉砕することによって得た。

固体二次電池用の電極材料は、以上のようにして得られた固体電解質と複合酸化物を重量比で1:1の比で混合することによって得た。この電極材料を10mgを秤量し、 4 ton/cm^2 で4mm×2mmに加圧成形し正極ベレットを得た。また同様に20mgを秤量し、 4 ton/cm^2 で4mm×2mmに加圧成形し負極ベレットを得た。

以上のようにして得られた電極ベレット2枚を各々正極、負極として固体電解質10mgを介して配し、全体を 4 ton/cm^2 で加圧圧接し固体電池素子を得た。

このようにして得られた固体電解質素子を、リードフレームの半導体素子チップの反対側に12個直列に結線し、全体をエポキシ系の樹脂により180℃で硬化、パッケージングし、小型電源を樹脂パッケージ内に一体化収納した情報記憶素子を得た。

この様にして得た情報記憶素子を100℃で1

00日保存後、その動作特性を検査したところ、異常はみられず、小型電源を一体化した情報記憶素子が得られていることがわかった。

(実施例2)

実施例1において用いた銀イオン導電性固体電解質に変えて、 $4AgI \cdot Ag_2V_2O_7$ で表わされる銀イオン導電性の固体電解質を用いた以外は実施例1と同様の方法によって小型電源を一体化収納した情報記憶素子を得た。

この様にして得た情報記憶素子を100℃で100日保存後、その動作特性を検査したところ、異常はみられず、小型電源を一体化した情報記憶素子が得られていることがわかった。

(実施例3)

実施例1において用いた銀イオン導電性固体電解質に変えて、 $3AgI \cdot Ag_2MoO_4$ で表わされる銀イオン導電性の固体電解質を用い、銀と遷移金属酸化物よりなる複合酸化物として、銀と酸化バナジウムよりなる複合酸化物に変えて Ag_2WO_4 で表わされる銀とモリブデン酸化物よりなる

素子が得られていることがわかった。

(比較例1)

固体電解質として $RbCu_2I_{1-x}Cl_x$ で表わされる銅イオン導電性固体電解質を用い、電極活物質として Cu_2MoS_4 で表わされる銅のシェブレル相化合物を用いた全固体二次電池を小型電源として用いた以外は実施例1と同様の方法で、小型電源を樹脂パッケージ内に一体化収納した情報記憶素子を得た。ただし、その際の電極材料重量は、正極、負極とも20mgとした。

この様にして得た情報記憶素子を100℃で30日保存後、その動作特性を検査したところ、正常に動作しなかった。この情報記憶素子を分解し、その不良解析を行なったところ、半導体素子およびパッケージ中に汚染が検出され、高温保存により固体電解質より遊離した汚染が樹脂パッケージ内に拡散していき絶縁不良を起こすとともに、シリコン半導体と化合物を作っていたことがわかった。

複合酸化物を用いた以外は実施例1と同様の方法によって小型電源を一体化収納した情報記憶素子を得た。

この様にして得た情報記憶素子を100℃で100日保存後、その動作特性を検査したところ、異常はみられず、小型電源を一体化した情報記憶素子が得られていることがわかった。

(実施例4)

実施例1において用いた銀イオン導電性固体電解質に変えて、 $3AgI \cdot Ag_2SiO_4$ で表わされる銀イオン導電性の固体電解質を用い、銀と遷移金属酸化物よりなる複合酸化物として、銀と酸化バナジウムよりなる複合酸化物に変えて Ag_2WO_4 で表わされる銀とタングステン酸化物よりなる複合酸化物を用いた以外は実施例1と同様の方法によって小型電源を一体化収納した情報記憶素子を得た。

この様にして得た情報記憶素子を100℃で100日保存後、その動作特性を検査したところ、異常はみられず、小型電源を一体化した情報記憶

(比較例2)

固体電解質として $Li_4SiO_4-Li_3PO_4$ で表わされるリチウムイオン導電性固体電解質を用い、正極活物質として二硫化チタン(TiS_2)を負極として金属リチウム箔(4mg)を用いた全固体二次電池を構成し小型電源として用いた以外は実施例1と同様の方法で、小型電源を樹脂パッケージ内に一体化収納した情報記憶素子を得た。ただし、その際の電極材料重量は、正極、負極とも20mgとした。

この様にして得た情報記憶素子を100℃で30日保存後、その動作特性を検査したところ、正常に動作しなかった。この情報記憶素子を分解し、その不良解析を行なったところ、半導体素子中にリチウムが検出され、高温保存により固体電解質より遊離したリチウムが半導体中に拡散していき半導体パターンに短絡状態を引き起こしていたことがわかった。

なお、上記各実施例における銀イオン導電性固体電解質に変えて他の銀イオン導電性固体電解質

例えば $4 \text{ AgI} \cdot \text{Ag} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $3 \text{ AgI} \cdot \text{Ag} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{AgI} \cdot \text{Ag} \cdot 0.2 \text{ B}_2\text{O}_3$ 等を用いても同様の結果が得られることは勿論である。

また以上の実施例においては銀イオン導電性固体電解質中のハロゲンとして溴素を用いたが、その他臭素あるいは塩素を用いたものについても同様の結果が得られることもいうまでもない。

発明の効果

以上のように本発明によると、高温での保存等においても特性が損なわれず、小型電源をパッケージ内に一体化、収納した情報記憶素子を得ることができる。

代理人の氏名 弁理士 栗野重孝 ほか1名